

PAT-NO: JP404363651A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04363651 A  
TITLE: INTEGRATED ION SENSOR  
PUBN-DATE: December 16, 1992

INVENTOR- INFORMATION:

NAME  
TSUKADA, KEIJI  
MIYAHARA, YUJI  
SHIBATA, YASUHISA  
WATANABE, YOSHIO

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI LTD	N/A

APPL-NO: JP03158487

APPL-DATE: June 28, 1991

INT-CL (IPC): G01N027/414

US-CL-CURRENT: 204/416

ABSTRACT:

PURPOSE: To make possible the operation of an ion sensor provided with a reference electrode on a single power supply by controlling at least a threshold value of MOSFET and the like of a signal processing circuit.

CONSTITUTION: A sensor device 22 incorporating a sensor 17 and a reference electrode 23 are arranged in a measurement solution 21. A lead wire 14A is connected to the positive terminal of a battery 25 and a lead wire 15A is connected to the negative terminal thereof. An output signal 16A of the device 22 is input by the use of a voltmeter 26 and indicated as

voltage data. In this constitution, since operation is performed only by connecting an electrode 23 to the negative terminal of the battery 25 for supplying power to the device 22, any power source exclusive for the electrode 23 is not required. As the result, either one threshold value or both threshold values of nMOS and 1SFET principles provided in the input stage of a signal processing circuit in a stage for producing the device 22 are controlled in order to operate the sensor circuit and can be set at a proper value.

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-363651

(43)公開日 平成4年(1992)12月16日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 1 N 27/414

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7235-2J	G 0 1 N 27/30	3 0 1 G
7235-2J		3 0 1 P
7235-2J		3 0 1 R
7235-2J		3 0 1 X

審査請求 未請求 請求項の数10(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-158487  
(22)出願日 平成3年(1991)6月28日  
(31)優先権主張番号 特願平2-175738  
(32)優先日 平2(1990)7月3日  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005108  
株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地  
(72)発明者 塚田 啓二  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内  
(72)発明者 宮原 裕二  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内  
(72)発明者 柴田 康久  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内  
(74)代理人 弁理士 春日 譲

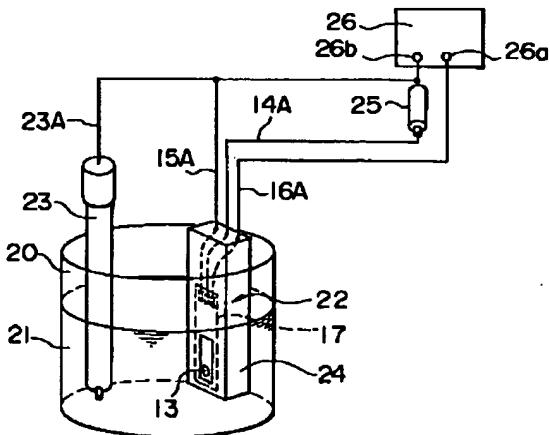
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 集積化イオンセンサ

(57)【要約】

【目的】 参照電極を備えるイオンセンサにおいて、単一電源で動作させることができ、回路構成及び配線を簡略化し、コンパクトに構成し、更に、長時間の使用によっても測定特性の経時的変化がほとんどなく、安定して且つ正確な測定動作を行う。

【構成】 イオンに感応しイオン濃度を検出するイオン感応膜と、検出信号を導電性部材を介して入力し、入力段に含まれるMOSFET等を介して取り込み、処理する信号処理回路と、測定環境に配置され、イオン感応膜との間で所定の電圧関係に設定される参照電極と、正負の2つの端子を有し、2つの端子を介して信号処理回路に駆動電力を供給すると共に、2つの端子のいずれか一方が参照電極に接続される電源を備え、信号処理回路のMOSFET等の少なくとも1つのしきい値を制御することにより、参照電極に設定された電圧において信号処理回路を能動状態にセットする。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 測定対象に含まれるイオンに感応して前記イオンの濃度を検出する少なくとも1つのイオン感応膜と、前記イオン感応膜で得られた検出信号を導電性部材を介して入力し、前記検出信号を、入力段に含まれる電界効果型半導体素子を介して読み込み、処理する信号処理回路と、前記測定対象で作られる測定環境に配置され、前記イオン感応膜との間で所定の電圧関係に設定される参照電極と、正負の2つの端子を有し、前記2つの端子を介して前記信号処理回路に駆動電力を供給すると共に、前記2つの端子のいずれか一方が前記参照電極に接続される電源とから構成され、前記構成にて、前記信号処理回路の前記電界効果型半導体素子の少なくとも1つのしきい値を制御することにより、前記参照電極に設定された電圧において前記信号処理回路を能動状態にセットすることを特徴とする集積化イオンセンサ。

【請求項2】 請求項1記載の集積化イオンセンサにおいて、前記イオン感応膜と前記信号処理回路は1つの半導体集積回路デバイスとして形成され、前記参照電極は別部材として形成されることを特徴とする集積化イオンセンサ。

【請求項3】 請求項1記載の集積化イオンセンサにおいて、前記イオン感応膜と前記信号処理回路からなる電気回路部と、前記参照電極とを、同一のカーテール内に実装したことを特徴とする集積化イオンセンサ。

【請求項4】 請求項3記載の集積化イオンセンサにおいて、前記イオン感応膜と前記信号処理回路と前記参照電極とが、1つの半導体集積回路デバイスとして形成されることを特徴とする集積化イオンセンサ。

【請求項5】 請求項1記載の集積化イオンセンサにおいて、前記信号処理回路はポルテージフォロワ回路によって構成されることを特徴とする集積化イオンセンサ。

【請求項6】 請求項1記載の集積化イオンセンサにおいて、前記信号処理回路は非反転増幅回路によって構成されることを特徴とする集積化イオンセンサ。

【請求項7】 請求項1記載の集積化イオンセンサにおいて、前記導電性部材は、前記イオン感応膜が被覆され且つ前記電界効果型半導体素子のゲート電極に接続された、白金族金属、金、銀、銀の合金のうちいずれか1つの金属膜であることを特徴とする集積化イオンセンサ。

【請求項8】 請求項1記載の集積化イオンセンサにおいて、前記導電性部材は、前記イオン感応膜が被覆され且つ前記電界効果型半導体素子のゲート電極に接続された、酸化パラジウム、酸化白金、酸化イリジウムのうちいずれか1つの金属酸化膜であることを特徴とする集積化イオンセンサ。

【請求項9】 請求項5記載の集積化イオンセンサにおいて、前記導電性部材は、前記イオン感応膜が被覆され且つ前記電界効果型半導体素子のゲート電極に接続された、白金族金属、金、銀、銀の合金のうちいずれか1つ

2

の金属膜であることを特徴とする集積化イオンセンサ。

【請求項10】 請求項6記載の集積化イオンセンサにおいて、前記導電性部材は、前記イオン感応膜が被覆され且つ前記電界効果型半導体素子のゲート電極に接続された、酸化パラジウム、酸化白金、酸化イリジウムのうちいずれか1つの金属酸化膜であることを特徴とする集積化イオンセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

10 【産業上の利用分野】 本発明は集積化イオンセンサに係り、特に、血液、尿、河川等の溶液中の電解質成分等を測定する集積化イオンセンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 MOSFETを利用したイオンセンサであるIS(Ion Sensitive)FETでは、ゲート絶縁膜の上に、ゲート電極を形成しないで、直接的にイオン感応膜を形成した構造が一般的である。この構造を有するISFETを利用した測定回路として、例えばIEEE Transactions on Electron Devices, vol. ED-26, No. 12(1979)

20 pp1939-1944に記載されたものがある。この文献に記載された測定回路では、ISFETにおけるドレインとソースの間の電圧と電流をそれぞれ一定にするための電源と、信号処理のためのセンサ回路を能動状態にする目的で付設される参照電極に適切な電圧を印加するための電源を必要とした。

【0003】 他の従来のイオンセンサの構成例としては Sensors and Actuators, 4, (1983), pp291-298に開示されたものがある。このイオンセンサでは、前記文献のFig. 2に示されるように、イオン感応膜で検出されたイオ

30 ン濃度に関する信号を信号ラインを経由してMOSFETのゲート電極に伝送するように構成される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前述のISFETの測定回路の構成では、センサ回路用電源と参照電極用電源の2つの電源が必要となり、そのために結線数が増し、装置が複雑且つ大型となる。またそれぞれ異なるイオン感応膜を備えた複数のセンサを用いて、溶液中の複数種類のイオンを同時に測定するイオンセンサの場合には、参照電極は1つであって共通に用いられるが、センサの数と同じ個数の測定用センサ回路が必要となり、そのためにセンサの装置構成が更に複雑となる。特に、上記イオンセンサを作る場合に、生体中のin vivo計測のようにセンサ回路と参照電極をカーテールに組み込み、イオンセンサをマイクロ化して構成する場合に、外部の電源や計測回路と接続するためのリード配線が多くなるという不具合が生じる。

40 【0005】 また、イオン感応膜とMOSFETのゲート電極との間を、例えばポリシリコンで形成された信号ラインを介して電気的に接続した構造を有する従来のイオンセンサでは、イオンセンサを長期間使用すると、測

定溶液の水分子等がイオン感応膜を透過して信号ラインやゲート電極の内部に侵入し、これらを酸化し、又は溶解する。このため、イオン感応膜と信号ラインやゲート電極との間の界面状態が不安定となり、イオンセンサの応答特性において、経時的变化が大きくなるという欠点が生じる。

【0006】ところで、従来、利得が1に設定された電気回路構成としてボルテージフォロワ回路が知られている。このボルテージフォロワ回路において、入力段に2つのMOSFETを備える場合に、一方のMOSFETをISFETで置き換えるれば、ISFETを用いたイオンセンサで利得を1とした出力を発生するものを作ることができる。実際に、上記の出力を発生するボルテージフォロワ回路を実現可能とするためには、入力段に配設されたMOSFETとISFETの構造上の各特性、すなわちゲートの酸化膜の厚さ、チャンネルの長さ、チャンネルの幅等のゲート構造を、互いに、厳密に一致させる必要がある。しかし、ゲート電極に対し信号ラインを介してイオン感応膜を電気的に接続した従来のイオンセンサでは、前述の如く、応答特性の経時変化が大きいので、ボルテージフォロワ回路を構成した場合において、長期間使用すると、ISFETの特性が、MOSFETの特性と一致しなくなる。この結果、回路の利得が1からずれるので、センサの出力を補正する必要が生じ、補正回路のために回路構成が複雑となる。

【0007】本発明の第1の目的は、参照電極を備えるイオンセンサにおいて、单一電源で動作させることができ、回路構成及び配線を簡略化し、コンパクトに構成することができる集積化イオンセンサを提供することにある。

【0008】本発明の第2の目的は、長時間の使用によっても測定特性の経時的变化がほとんどなく、安定して且つ正確な測定動作を行う集積化イオンセンサを提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1の集積化イオンセンサは、測定対象に含まれるイオンに感応してイオンの濃度を検出する少なくとも1つのイオン感応膜と、イオン感応膜で得られた検出信号を導電性部材を介して入力し、前記検出信号を、入力段に含まれるMOSFET等を介して読み込み、処理する信号処理回路と、測定対象で作られる測定環境に配置され、イオン感応膜との間で所定の電圧関係に設定される参照電極と、正負の2つの端子を有し、2つの端子を介して信号処理回路に駆動電力を供給すると共に、2つの端子のいずれか一方が前記参照電極に接続される電源とを備え、更に、信号処理回路のMOSFET等の少なくとも1つのしきい値を制御することにより、参照電極に設定された電圧において信号処理回路を能動状態にセットするように構成される。

【0010】本発明に係る集積化イオンセンサは、好ましくは、第1の構成において、イオン感応膜と信号処理回路が1つの半導体集積回路デバイスとして形成され、参照電極が別部材として形成される。

【0011】本発明に係る集積化イオンセンサは、更に好ましくは、第1の構成において、イオン感応膜と信号処理回路からなる電気回路部と、参照電極とを、同一のカーテール内に実装するように構成される。この構成において、更に、イオン感応膜と信号処理回路と参照電極とを、1つのセンサデバイスとして形成することができる。

【0012】上記の各構成では、入力段のMOSFET等のしきい値を例えば製造時に制御することにより、例えばデプレッションタイプに作れば、参照電極の電源としてセンサ回路用の電源を共通に用いることができ、センサ回路全体をコンパクトにし、リード線の本数を少なくすることができる。

【0013】本発明に係る第2の集積化イオンセンサは、好ましくは、第1の構成において、信号処理回路は、ボルテージフォロワ回路又は非反転増幅回路によって構成される。

【0014】本発明に係る集積化イオンセンサは、好ましくは、前記第1の構成において、導電性部材に、イオン感応膜が被覆され且つMOSFETのゲート電極に接続された、白金族金属、金、銀、銀の合金のうちいずれか1つの金属膜、又は酸化パラジウム、酸化白金、酸化イリジウムのうちいずれか1つの金属酸化膜が使用される。

【0015】本発明に係る集積化イオンセンサは、好ましくは、前記第2の構成において、導電性部材に、イオン感応膜が被覆され且つMOSFETのゲート電極に接続された、白金族金属、金、銀、銀の合金のうちいずれか1つの金属膜、又は酸化パラジウム、酸化白金、酸化イリジウムのうちいずれか1つの金属酸化膜が使用される。

#### 【0016】

【作用】本発明による集積化イオンセンサでは、イオン感応膜と信号処理回路の入力段に設けたMOSFETのゲート電極との間を導電性部材で接続し且つMOSFETのしきい値を制御することにより、参照電極に専用の電源を用意せず、信号処理回路の電源を共用することで、検出動作を行うことが可能となる。従って、電源の個数を減少させることができ、小型化に都合がよい。イオン感応膜と信号処理回路、更にはこれらと参照電極を、1つの半導体デバイスとしてチップ化できる。

【0017】またイオン感応膜とMOSFETのゲート電極との間に白金層等の保護層を設け、イオン感応膜を経由して侵入する水分子等が信号ラインやゲート電極等に影響を与えるのを阻止する。イオンセンサが、入力段に複数個のMOSFET（又は絶縁ゲート構造のISF

5

ET素子)を有し、特にポルテージフォロワ回路又は非反転増幅回路として構成される場合、イオン感応膜とMOSFETのゲート電極との間に白金層等の保護層を設け、これにより前記と同様にセンサデバイスに対し所要の保護を行う。

【0018】

【実施例】以下に、本発明の実施例を添付図面に基づいて説明する。

【0019】図1は本発明に係る集積化イオンセンサのセンサ回路を形成する各種要素の半導体素子の断面を示す。センサ回路は検出された信号を処理する回路である。図1において、1はシリコン基板であり、シリコン基板1の上に複数の各種半導体素子が形成される。2は、nMOS(2A)とpMOS(2B)からなるCMOS素子であり、3は、後述するように、MOSFETのゲート電極に導電性部材を介してイオン感応膜を設けることにより形成されるISFET素子である。前記pMOS(2B)は、シリコン基板1に形成されたnWELL4によりその他の半導体素子から分離される。pMOS(2B)のソースとドレインは、それぞれp<sup>+</sup>拡散層5で形成され、そのゲート絶縁膜6にはSiO<sub>2</sub>を用いている。一方、nMOS(2A)とISFET素子3は、シリコン基板1に形成されたpWELL7でその他の半導体素子から分離され、これらのソースとドレインにはそれぞれn<sup>+</sup>拡散層8が用いられる。ISFET素子3は、基本的にMOSFET素子と同じ構成を有する。また、ポリシリコンで形成したゲート電極9の上にアルミニウム配線10aを形成し、このアルミニウム配線10aをゲート電極9に接続し、更に、チタン層10bを介してアルミニウム配線10aに接続される白金層11を、アルミニウム配線10aの上に設けるようにしている。チタン層10bは接着層として作用する。

【0020】イオンセンサのデバイスの上面にはほぼ全面にわたりポリイミド膜12が被覆され、デバイスの上面全体はポリイミド膜12で保護される。またポリイミド膜12の一部には、少なくとも1個の例えは円形の溝を形成し、当該溝の中にイオン感応膜13を設けるようしている。前記白金層11はポリイミド膜12に覆われた状態で、円形溝の箇所、すなわちイオン感応膜13の配設箇所まで延設されている。白金層11の先部はイオン感応膜13とほぼ同一の形状を有し、当該先部はイオン感応膜13で被覆されている。こうして白金層11は、その先部がイオン感応膜13に被覆された状態にて、実質的にゲート電極9に電気的に接続される。白金層11が、ゲート電極9とイオン感応膜13の間に配設される前述の導電性部材に相当する。

【0021】前記構造を有するイオンセンサデバイス内に形成されるセンサ回路全体を表すと、図2に示す如くなる。この電気回路図で明らかなように、イオンセンサのセンサ回路17は、CMOS素子2とISFET素子

6

3を用いてポルテージフォロワ回路として構成される。このポルテージフォロワ回路において、入力段に、nMOS(2A)とISFET素子3の2つの半導体素子が配置され、ISFET素子3は非反転入力端子部として形成され、nMOS(2A)は反転入力端子部として形成される。図2に示されたポルテージフォロワ回路では、バッテリ等の直流電源を端子14と端子15との間に接続し、出力端子16から、測定された出力電圧を取出すようにしている。ここで14は電源端子、15はアース端子である。上記回路構成を有するセンサ回路は、イオン感応膜13から出力される検出信号を処理する機能を有する。

【0022】図3は、イオンセンサの前述のデバイスの外観を示す斜視図である。シリコン基板1の上に、CMOS素子2とISFET素子3とを含んで構成される図2に示したポルテージフォロワ回路部が、符号17で示されるように、デバイス内部に形成され、更にその上面に測定溶液からセンサ回路17を保護するためのポリイミド膜12が被覆される。前述の通りポリイミド膜12には所定箇所に円形開口部の溝が形成され、この溝にイオン感応膜13が設けられる。ISFET素子には、図1で説明した通り、その基礎となるMOSFET素子のゲート電極に接続される白金層11を設け、この白金層11を図3中手前に位置するイオン感応膜13の配設箇所まで延設している。白金層11の先部の形状はイオン感応膜13の形状とほぼ同じであり、イオン感応膜13が白金層11の先部を被覆するような構造が形成されている。このようにして、ISFET素子3のゲート電極とイオン感応膜13は、白金層11を介して電気的に接続される。また、前述の電源端子14、アース端子15、出力端子16は、シリコン基板1上イオン感応膜13が配設された端部とは反対側に位置する端部に、並べて配置される。

【0023】上記構成を有する集積化イオンセンサでは、ISFET素子のゲート電極9とイオン感応膜13との間にセンサ回路17を保護する機能を有した白金層11を設け、イオン感応膜13を被覆した状態の白金層11をゲート電極9に電気的に接続するようしている。かかる白金層11によれば、デバイスを長期間にわたって測定溶液に浸漬したとき、イオン感応膜13を透過してセンサ回路内部に入ってくる可能性のあるアルカリイオンや水分子などを阻止し、ゲート絶縁膜等を保護することができる。従って、白金層11によってイオン感応膜13よりも下部のゲート電極やゲート絶縁膜等の劣化を防止することができる。

【0024】またセンサ回路はポルテージフォロワ回路として構成され、その非反転入力端子部のISFET素子3のゲート電極9に、高分子支持のイオン感応膜13を被覆した白金層11を電気的に接続するようしたため、測定溶液中の目的とするイオン濃度に対応したイオ

ン感応膜13における電位変化をそのまま直接に出力することができる。またセンサ回路では、ポルテージフォロワ回路とすることでセンサ出力を低インピーダンス化できるため、雑音を低減することができ、外部の測定回路として簡単な構成を有するものを使用することができる。なお、前記ポルテージフォロワ回路の代わりに非反転増幅回路を用いることも可能である。この場合には、イオン感応膜13から出力される検出信号は非反転増幅回路で増幅されて、その後信号処理される。

【0025】上記の実施例において、センサ回路を保護する導電性部材として、前記白金層11の代わりに、同様な特性を有するその他の金属膜又は金属酸化膜を用いることができる。その他の金属膜としては、例えば、白金族金属、金、銀、銀の合金が用いられる。また金属酸化膜としては、酸化パラジウム(PtO)、酸化白金(PtO<sub>2</sub>)、酸化イリジウム(IrO<sub>2</sub>)が用いられる。

【0026】なお上記実施例において、臨床検査等のような高い精度の要求される測定でも用いることできるようするためには、イオン感応膜として、無機質材料ではなく、例えば、イオン感応物質を可塑剤と共に高分子中に分散させた高分子支持イオン感応膜を採用する必要がある。

【0027】次に、上記構造を有する集積化イオンセンサの使用方法を図4を参照して説明する。図4は、本発明による集積化イオンセンサの使用状態での装置構成を示すものである。

【0028】図4において、20は容器、21は容器20内に収容された測定溶液である。本発明によるイオンセンサを用いて、測定溶液21のイオン濃度を測定する。測定溶液21の中にはセンサ回路17を内蔵するセンサデバイス22を、イオン感応膜13の部分が測定溶液21の中に浸漬されるようにはば立設状態で配置し、且つこのセンサデバイス22に所要の距離をあけて参照電極23を配設する。このような使用状態におけるセンサデバイス22は、実際上図3に示された構成を有するものにおいて、イオン感応膜13の部分のみを露出し且つその他の部分はすべて隠れるように、パッケージ24で実装されている。センサデバイス22のパッケージ上面から3本のリード線14A、15A、16Aが引き出されているが、リード線14Aは前記ポルテージフォロワ回路の電源端子14から引き出されたもので、バッテリ25の正端子に接続され、リード線15Aはポルテージフォロワ回路のアース端子15から引き出されたもので、バッテリ25の負端子に接続され、リード線16Aはポルテージフォロワ回路の出力端子16から引き出されたもので、電圧計26の一方の入力端子26aに接続されている。電圧計26はセンサデバイス22の出力信号を入力し、これを電圧データとして表示するためのものである。参照電極23の電源端子からのリード線23

Aはバッテリ25の負端子に接続される。バッテリ25の負端子は電圧計26の他方の入力端子26bに接続されている。

【0029】イオンセンサでは、信号処理を行うセンサ回路17を含むセンサデバイス22だけでは測定動作を行えず、参照電極23との組み合わせで測定動作が行われる。すなわち、参照電極23との間に所定の電圧関係を設定し、この参照電極23を用いることにより、はじめてセンサ回路17を能動状態にセットすることができる。

【0030】上記イオンセンサの装置構成では、センサデバイス22に電力を供給するためのバッテリ25の負端子に参照電極23を接続するだけでイオンセンサとして動作させることができ、参照電極23のための専用の電源を設ける必要はない。また、このように参照電極23をセンサ回路用のバッテリ25の負端子に接続するだけで、センサ回路が動作できるのは、センサデバイス22を製造する段階で、ポルテージフォロワ回路の入力段に設けた前記nMOS(2A)及びISFET素子3のいずれか一方又は両方のしきい値を制御することが可能となり、適切な値に設定できるからである。このことを、図5を参照して、一般的に説明する。図5は集積化イオンセンサの出力の静特性を示す。図中27はセンサデバイス22のしきい値を制御しない場合の参照電極電圧に対するセンサの出力電圧の変化を示す。この場合、センサ回路の電源電圧は5ボルトであり、測定溶液はpH7.0のトリス・ホウ酸緩衝液を用いている。静特性27から明らかのように、参照電極への印加電圧が0ボルトであるときにはセンサ出力は生じない。そのため、参照電極に専用の電源を設けることにより、参照電極の印加電圧値をセンサ回路の電源電圧の中間値に設定しなければ、イオンセンサとして使用することができなかつた。これに対して、センサデバイス22を製造する段階で前述の如く例えばISFET素子のしきい値を制御し、ISFET素子をデプレッショントラップとして構成すると、特性曲線が図中28に示す如く、負の側にシフトさせることができる。従って、このようにシフトさせた特性28によれば、参照電極の電圧が0ボルト、すなわちアース電位であってもイオンセンサとして動作させることが可能となる。つまり、本発明による集積化イオンセンサでは、参照電極23に専用の電源を設ける必要がなく、参照電極23をセンサデバイス22のバッテリ25の負端子に接続して0ボルトに設定しておけば、センサ回路17を動作させることができ、これにより装置構成を簡単化することができる。特に、電源であるバッテリ25と、センサ回路17を含むセンサデバイス22及び参照電極23との間のリード線の本数を少なくすることができるので、インピボ計測を行う時に非常に都合がよい。なお、前記のしきい値を制御に変更を加えるだけで、バッテリ25の正端子に参照電極23を接

続してセンサ回路17を動作させることも可能である。

【0031】上記の如く、本発明に係る集積化イオンセンサによれば、入力段における少なくともISFET素子のしきい値をデバイス製造時に制御できるように構成したため、参照電極とセンサ回路の電圧関係を調整し、センサ回路用の電源を参照電極に併用でき、電源の削減、回路構成の簡略化、リード線本数の低減を達成できる。また、ゲート電極とイオン感応膜との間に白金層等を設けることにより、イオンセンサの測定を長期にわたって安定させることができる。

【0032】図6及び図7は本発明に係る集積化イオンセンサによる測定結果を示す。図6は、 $K^+$ イオン感応膜を用いた $K^+$ センサの応答特性である。 $K^+$ イオン感応膜としてリガンドにパリノマイシン、可塑材にTOTM、母材にPVCを用いた。測定結果から明らかのように、本センサによれば、 $10^{-1} \sim 10^{-6}$  mol/lの範囲で直線応答が得られ、感度として $59.4 \text{ mV/decade}$ が得られた。図7は $Na^+$ イオン感応膜を用いた $Na^+$ センサの応答特性を示す。 $Na^+$ イオン感応膜としてリガンドにビス(1,2-クラウン-4)エーテル、可塑材にTOTM、母材にPVCを用いた。測定結果から明らかのように、 $K^+$ よりやや直線範囲は狭かったが、 $10^{-1} \sim 10^{-4}$  mol/lの範囲で直線応答が得られ、感度として $56.5 \text{ mV/decade}$ が得られた。

【0033】本発明に係る集積化イオンセンサの第2実施例を、図8及び図9に基づいて説明する。前記実施例で説明した要素と実質的に同一のものには、同一の符号を付している。

【0034】図8において、センサデバイス22の先端部に $Na$ イオン感応膜29と $K$ イオン感応膜30と参照電極31が設けられている。従って、この実施例では、2種類のイオン感応膜29, 30と、参照電極31とが、1つのセンサデバイス22の上に作られる。センサデバイス22の感応部の構造は、図9に示す如く、シリコン基板1の上に形成した酸化膜32に各種のイオン感応膜29, 30及び参照電極31を分離して形成している。分離には、各種のイオン感応膜と参照電極用ゲルを充填するための孔をバーニングしたポリイミド膜33を用いる。イオン感応膜29, 30のそれぞれは、ポリ塩化ビニルを母材としてリガンド及び可塑材の混合材料から形成される。また、 $Na$ イオン感応膜29と $K$ イオン感応膜30は、それぞれ、白金層11に被覆されている。各白金層11は、シリコン酸化膜32には直接につきにくいので、接着層としてチタン層10bを設けている。

【0035】一方、参照電極31では、塩化カリウムを混ぜた電解質ゲル34を、表面に塩化銀35を形成した銀電極36上に被覆した構造を有している。

【0036】上記の如く2つのイオン感応膜29, 30を、1つのセンサデバイス22に設けるようにしたた

め、センサデバイス22にはそれぞれ専用のセンサ回路17が2つ設けられている。図8中、37, 38はそれぞれイオン感応膜29, 30の各センサ回路17に対応する出力端子である。また、センサデバイス22の中に参照電極31を一体的に組み込むように構成したため、参照電極31は、バッテリ25の負端子に接続されるセンサデバイス22上のアース端子15に直接に接続される。なおアース端子15は、各センサ回路17のバッファアンプのアース端子になっている。

【0037】測定溶液に接触することにより、イオン感応部で発生したイオン感応膜電位変化は、白金層11を介して、それぞれのイオン感応膜に対応したセンサ回路17における非反転入力端子部のISFET素子に伝送される。各センサ回路17の電源は、センサデバイス22の電源端子14とアース端子15に接続された各リード線を介して外部電源によって供給される。各センサ回路17からの出力信号、すなわちセンサ検出信号は、各出力端子37, 38に接続されたリード線を介して外部の測定回路に伝送され、測定溶液中の $Na$ イオン及び $K$ イオンの各濃度が計算される。

【0038】前記実施例のイオンセンサは、第1実施例のイオンセンサと同様に、 $Na$ センサでは $58.2 \text{ mV/decade}$ が得られ、 $K$ センサでは $59.3 \text{ mV/decade}$ が得られ、ほぼ理論値に近い感度を得ることができ、更にセンサ間のクロストーク等の問題は生じなかった。

【0039】前記第2の実施例では、ISFET素子の個数を一般的にnとすると、外部引出しに要するリード線の本数は $n+2$ 本となる。また、従来の絶縁ゲート型ISFETを用いた場合、各ISFETごとのドレイン、ソース用のリード線が必要とされるため、センサデバイス22においてISFET用に $2n$ 本と参照電極用に1本のリード線が必要とされた。従って、本発明の集積化イオンセンサによれば、リード線の本数を大幅に少なくすることができた。

【0040】上記実施例では、測定対象を溶液中の電解質成分としたが、イオン感応部の上部に各種内部溶液層を保持するように疎水性の多孔質膜を設ける構造とすることにより、アンモニアガス等の溶存ガス成分や、あるいはイオン感応膜の代わりに固定化酵素膜を形成することによりグルコース等の生化学成分も同様に測定することができる。

【0041】

【発明の効果】以上のお説明で明らかのように、本発明によれば、参照電極の専用電源を省略し单一電源で動作させることができ、従って、イオンセンサを小型化でき、引出し用のリード線の本数を少なくすることができ、全体をコンパクトにすることができる。特に複数のイオン感応膜を備えるイオンセンサにおいて、センサデバイスとしての集積化を高めることができ、かかる効果が顕著に現われる。またイオン感応膜と信号処理回路の入力段

11

に設けたMOSFETのゲート電極との間に白金等による保護用導電性部材を設けるようにしたため、イオン感応膜を通して透過する水分子等によるゲート電極等への影響を阻止し、イオンセンサの寿命を延命し、長期間にわたって安定して且つ正確な測定動作を行うことができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る集積化イオンセンサの要部断面図である。

【図2】集積化イオンセンサの電気回路図である。

【図3】集積化イオンセンサの外観斜視図である。

【図4】本発明による集積化イオンセンサの測定状態及び結線関係を示す図である。

【図5】参照電極電圧とセンサ出力との間の関係を示す特性図である。

【図6】本発明に係る集積化イオンセンサの測定結果例を示す図である。

【図7】本発明に係る集積化イオンセンサの測定結果例を示す図である。

【図8】本発明に係る集積化イオンセンサの他の実施例を示す電気回路図である。

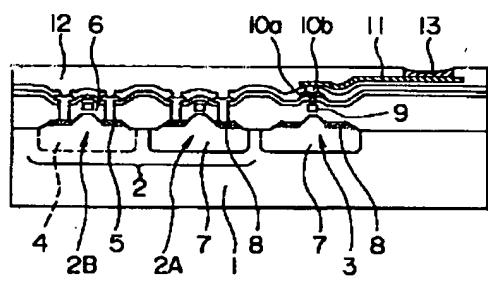
【図9】他の実施例の集積化イオンセンサの感応部の断面構造を示す断面図である。

12

## 【符号の説明】

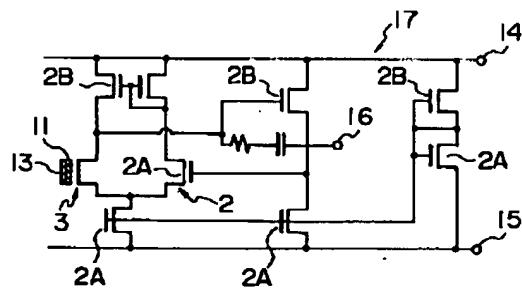
1	シリコン基板
2	CMOS素子
3	ISFET素子
9	ゲート電極
10 a	アルミニウム配線
11	白金層
12	ポリイミド膜
13	イオン感応膜
14	電源端子
15	アース端子
16	出力端子
17	センサ回路
20	容器
21	測定溶液
22	センサデバイス
23	参照電極
25	バッテリ
26	電圧計
29	イオン感応膜
30	イオン感応膜
31	参照電極

【図1】

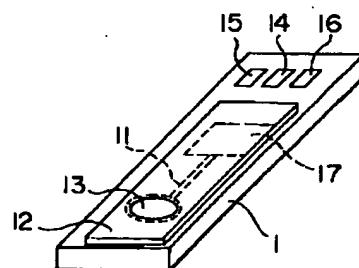


1	シリコン基板
2	CMOS素子
3	ISFET素子
9	ゲート電極
10 a	アルミニウム配線
11	白金層
12	ポリイミド膜
13	イオン感応膜

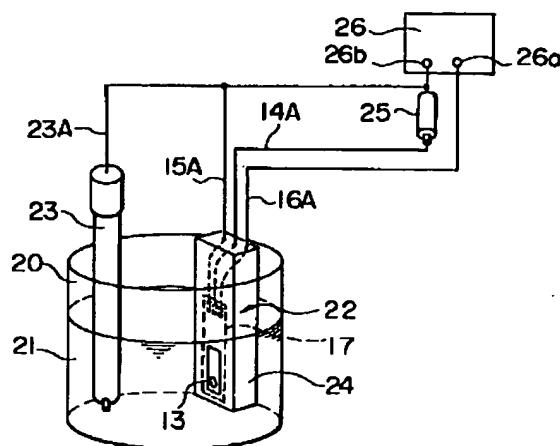
【図2】



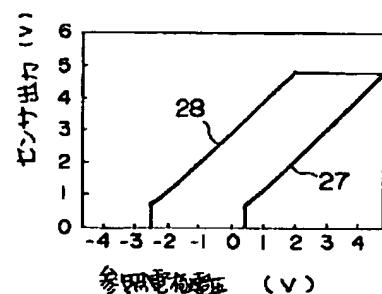
【図3】



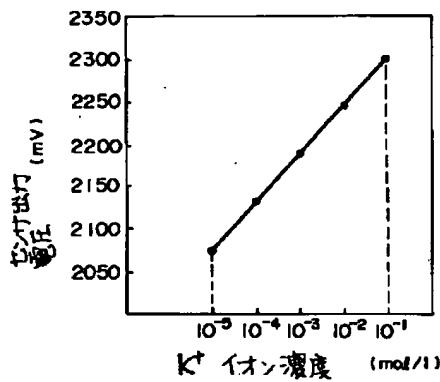
【図4】



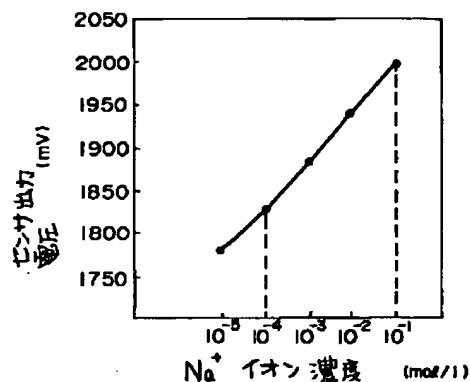
【図5】



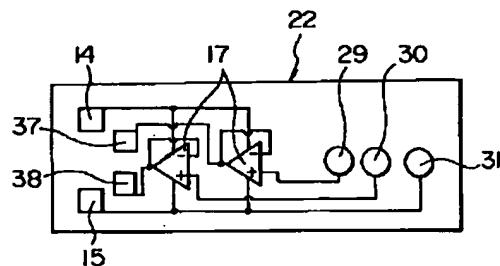
【図6】



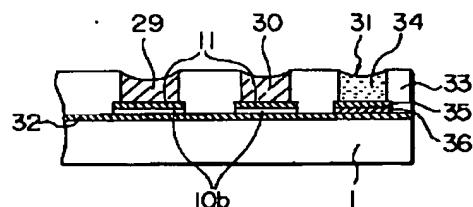
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 吉雄  
 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
 株式会社日立製作所中央研究所内